



TITLE:

On the N Centers in KCl Crystals(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Hattori, Sadao

CITATION:

Hattori, Sadao. On the N Centers in KCl Crystals. 京都大学, 1963, 理学博士

ISSUE DATE:

1963-09-17

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211148>

RIGHT:

氏 名	服 部 貞 夫 はつ とり さだ お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 42 号
学位授与の日付	昭 和 38 年 9 月 17 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 号 第 2 項 該 当
学位論文題目	On the N Centers in KCl Crystals (KCl 結晶のN中心について)

(主 査)
論文調査委員 教授 内田洋一 教授 田中憲三 教授 高 橋 勲 教授 富田和久

論 文 内 容 の 要 旨

各種の着色中心の中で最も長波長域に吸収帯を示し、新しく注目されだした N 中心が研究されている。著者はとくに KCl 結晶中の N 中心の熱および光学的特性を調べてその構造模型を考察した。

KCl 結晶を附加法または、X 線照射で着色し、これに F-光をあてると N 帯が発生する。N 帯は熱に対する安定度の差によって二つの帯 N₁ と N₂ 帯に分離することができ、温度 -170°C の場合 N₁ 帯の山の波長 966m μ 、半値幅 $0.080 \pm 0.005\text{eV}$ 、N₂ 帯はそれぞれ 1028m μ 、および $0.085 \pm 0.015\text{eV}$ である。

このように N 帯は熱処理に対して甚だ敏感で、結晶を 50~100°C 間の一定温度で加熱すると N₁ 帯は著しく強まり、逆に、N₂ 帯は弱まる。N₂ 帯が弱まるとともに、既存の R 帯 (R₁ 帯 : 655m μ , R₂ 帯 : 724m μ) も弱まるが、この三者の減衰の割合は初めの一定期間は一定である。しかし、熱的变化が続けられると R 帯領域に異状が起こり、R₁, R₂ 帯の幅、位置、強度比が変化する。著者は、これは熱によって R₁, R₂ 帯が消失し代って NR₁, NR₂ と命名した新帯が発生したものと結論した。

著者の実験によれば NR₁, NR₂ 帯は熱に対して全く同一の性質を示し、また N₁ 帯とも非常によく似た性質を示している。すなわち、N₁ 帯と NR 帯 (NR₁, NR₂ 帯) は、ともに N₂ 帯と R 帯が減衰すれば増強し、逆に N₁ 帯または NR 帯を光化学的に減衰させると N₂ 帯と R 帯が増強する。ただ、反応速度が NR-光の照射の場合が N₁-光に比し大きいことは注目すべきである。

光に対し、N 帯は比較的安定である。しかしあらかじめ N₂ 帯と R 帯を消した結晶に、N₁ 帯あるいは NR₂ 帯の光を照射すると、正味の効果として、N₁ 帯と NR 帯が褪色し、N₂ 帯と R 帯が復活する。著者は、これら N₁ 帯と NR 帯のほか M 帯、F 帯の光照射による N₁ 帯の位置における吸収強度の減少 : $-\Delta N$ と R₂ 帯の位置における吸収強度の増加 : ΔR を測定したところ、 $-\Delta N$ と ΔR 間に直線的関係があり、 $-\Delta N/\Delta R$ の値は照射光によって異なることを知った。

N₁ 帯が光学的に褪色を受ける場合はこの帯の二色性が研究できる。著者のこの種の研究によれば、N₁ 中心の遷移能率の方向は [110] で、Pick の提唱した N₁ 中心の構造模型と矛盾しない。

著者は、以上に見出した諸事実から N および N_R 中心の本性について、つぎのように述べている。N₁ 中心は Pick の提唱した構造模型に従った 4 個の F 中心の集まりであり、これによって N₁ 帯のほか R₁, R₂ 帯にごく近い位置に二つの帯を発生すると考えられる。N_R 帯は直接に N₁ 中心によるものでなく、R₁ 中心のように、内部に R 中心構造を保有したより複雑な F 中心の集合体 (Scott のコロイド中心) によるものと理解すべきである。最後に N₂ 中心については、それが甚だ R 中心自身に類似した性質を示すことが明らかとなった以上 Pick の提唱した N₂ 模型には考慮の余地がある。

参考論文その 1 は KCl 結晶の N₁ 帯の二色性を論じたもの、その 2 は KCl 結晶をふくむ各種アルカリハライド結晶中の N 帯を比較研究したもの、その 3 はとくに KBr 結晶での N 帯を研究したもの、その 4 は主論文の一部につき予備的報告をなしたものと見られる。またその 5 は著者が自作組み立てた大型赤外分光器の機能を報告したものである。

論文審査の結果の要旨

着色中心の電子構造を決定する有力な方法の一つとしてその着色中心が光または熱によって他種の中心に移行する機構を追求し、これによってその中心の本性、または構造を明らかにするのがある。著者はこの方法によって現在、最も未知の点の多い N 中心を KCl 結晶について研究し興味ある多数の知見を得ている。

著者は、まず X 線照射または附加法で着色した KCl 結晶に F-光を照射すれば N 中心が発生すること、さらに N 吸収帯が二つの帯 (N₁・N₂ 帯) よりなり、両者は熱に対して異なった性質を示すことを明らかにした。

N 帯の顕著な熱的性質として、結晶を 50~100°C 間の一定温度で加熱すれば N₁ 帯は著しく強度を増すが、逆に N₂ 帯ならびに既存の R 帯 (R₁・R₂ 帯) は減衰する。三者の減衰はほぼ同じ比率で進行し、N₂ 帯と R 帯が密接な関連性をもつことを示している。さらに加熱をつづけると、見かけ上、R 帯は徐々に変形しついに新種の帯 N_{R1} と N_{R2} に取り代わられることを明瞭にしている。加熱とともにこの N_R 帯は N₂ 帯とともに減衰をつづけるが、N_R 帯の減衰は N₂ 帯のそれよりはやや遅い。N_{R1}・N_{R2} 帯の波長位置は本来の R₁, R₂ 帯にそれぞれきわめて近いが、それらの半値幅は非常に広いことが示されている。

著者の実験によれば、N_{R1} と N_{R2} 帯は加熱に対して全く同一の性質をもっている。また、N₁ と N_R 帯はともに N₂ と R 帯が熱的に減衰する際に増大し、逆に N₁ または N_R 帯がそれぞれ光化学的に褪色する際に N₂ と R 帯がともに増強する。このように一方、N₁ と N_R 帯、他方 R と N₂ 帯がそれぞれ密接な関係にあることは重要な発見である。

N₁ または、N_{R2} 帯の照射による光化学反応が著しく類似していることに着目し、著者は N₁ 帯または N_R 帯の光照射により N, N_R, R の各帯がうける変化を定量的に調べる目的で N₁ 帯の山の吸収強度の減少 $-\Delta N$ と R₂ 帯の山の吸収強度の増加 ΔR を測定したところ、 $-\Delta N$ と ΔR には直線関係が存在し、また $-\Delta N/\Delta R$ は N₁ と N_R で異なることを見出している。この事実は上述のように N₁ と N_R 帯の間に非常に密接な関連が存在することを実証するばかりでなく、さらに N_R 帯は N₁ 中心そのものによるものでないことを示唆するもので、著者は後述のように別の中心をそれに対応せしめる理由としている。

以上が実験結果の概要で、著者は、これら諸事実を基礎とする範囲で妥当と認められるN中心およびN_R中心の構造模型を提出している。

著者はまずN₁帯の光による褪色に由来する二色性を研究して、N₁中心の遷移能率の方向が〔110〕であることを決定し、これがPickの提唱したN₁中心模型に矛盾しないことを証明した。周知のようにこの模型はR中心構造を含んだ菱形の格子点に四つF中心が配列したもので、N₁帯のほかR₁・R₂帯の附近に二つの吸収帯を示すことが説明されている。この考察に従って著者は、N_R帯はN₁中心のようにR中心構造を部分的組成とする複雑なFの集合体（Scott等のコロイド中心体）と推定し、これによって著者はN_R帯の出現、その光分解の機構をうまく説明している。

N₂中心に関しては現在定量的実験に困難があり、著者は結論を避けているが、それがR中心自体の性質に類似していることを指摘し、PickのN₂模型に対し考慮の余地を残し、むしろ一種の別の模型を推定している。

以上のように、著者の研究は従来ほとんど未開拓で、不確実な少数の知見ばかりであったN着色中心の本性と、その熱的および光化学的变化の意義を明らかにしたもので、光物性物理学研究の進歩に貢献するところが大きい。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。